
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОБРАБОТАННЫХ СТЕКОЛ СОСТАВА Li-ЭГИРИНА

© 2022 г. В. В. Русан¹, *, И. П. Алексеева¹, О. С. Дымшиц¹, Д. В. Агафонов²,
Л. С. Полякова², Е. В. Сенцова²

¹Акционерное общество “Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, д. 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия
²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: vvrusan@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Синтезированы стекла составов стехиометрического и нестехиометрического (с избытком оксида лития) Li-эгирина ($\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$), а также нестехиометрического Li-эгирина с добавкой углерода и меди. Методом рентгенофазового анализа исследованы процессы образования кристаллических фаз и их эволюция в процессе термообработки исходных закаленных стекол в интервале температур 600–1100°C. Фазовый состав исходных стекол различен: стекло стехиометрического состава Li-эгирина содержит кубические нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~21 нм, образующиеся в процессе отлива и закалки исходного стекла. Увеличение скорости закалки приводит к уменьшению размеров этих кристаллов до ~8 нм и к уменьшению их количества. Стекла нестехиометрического состава рентгеноаморфны. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации, образовавшихся при термообработке закаленных стекол в градиентной печи, показал, что во всех стеклах при температурах 700–1040°C образуется кристаллический Li-эгирин моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c). При температурах термообработки выше 1040°C происходит инконгруэнтное плавление Li-эгирина с образованием кристобалита и/или магнетита. Полученные результаты лягут в основу создания материала электрода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Ключевые слова: Li-эгирин, магнетит, термообработка, рентгенофазовый анализ, Li-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0132665122100110

ВВЕДЕНИЕ

Старт широкомасштабного производства нового типа аккумуляторов – Li-ионных аккумуляторов (ЛИА), который был реализован корпорацией SONY в 1991 г. [1–3], ознаменовал начало новой эпохи в области сохранения и накопления электроэнергии. В настоящее время уже невозможно себе представить без ЛИА не только портативные устройства, такие как смартфоны, ноутбуки, видеокамеры и другие бытовые приборы, но и мощные батареи-накопители, входящие в комплект солнечных и ветровых электростанций, и, конечно, электромобили. Высокая энергетическая емкость, легкость, отсутствие “эффекта памяти” обусловили их конкурентные преимущества перед аккумуляторами предыдущих поколений.

Не прекращается процесс совершенствования ЛИА, и, в первую очередь, это касается материала катода. Первые произведенные ЛИА включали высокоэффективный катод на основе кобальтата лития, LiCoO_2 , впервые предложенный в 1980 г. лауреатом Нобелевской премии по химии 2019 г. Дж. Гуденафом (J. Goodenough) [4]. Однако, оказалось, что использование такого катода небезопасно, так как делитирированный катод Li_xCoO_2 ($x \approx 0$) выделяет кислород при нагревании [5], что, в свою очередь, может быть обусловлено образованием дендритов лития в неводном электролите ЛИА [6]. В 2006 г. корпорации SONY пришлось провести срочную замену батарей питания с ЛИА для уже произведенных ноутбуков, включая ноутбуки Apple, из-за случаев аномального перегрева аккумуляторов [7]. Тем же Дж. Гуденафом были предложены катоды других составов для ЛИА – на основе диоксида марганца (MnO_2) [8] и “полианионный” [9] катод на основе литий железо-фосфата LiFePO_4 [10–12] с кристаллической структурой оливина. Несмотря на более низкую, чем у катодов на основе LiCoO_2 , электропроводность 10^{-10} См см $^{-1}$ и на ~15–20% меньшую удельную плотность энергии (емкость) ~170 мА/г, катоды на основе LiFePO_4 уже интенсивно развиваются, в том числе ввиду экологической безопасности их производства и потребления [11, 12].

Наряду с железосодержащими фосфатными материалами катодов Li-ионных аккумуляторов, такими, как LiFePO_4 [10–12], в качестве перспективных рассматриваются и кристаллические литий-железосиликатные соединения, включающие ионы железа в различных степенях окисления: Fe(II) – ортосиликат со структурой оливина $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$ [13–15], и Fe(III) – $\text{LiFe}^{3+}\text{SiO}_4$ со структурой шпинели [16] и Li-эгирин $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ [16–19].

Искусственно полученный Li-эгирин $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (LFS), как и его изоструктурный “натриевый” аналог, природный минерал магматического происхождения эгирин, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, относится к группе “цепочечных” силикатов – пироксенов с общей формулой $\text{M}_2\text{M}_1(\text{T}_2\text{O}_6)$, где M_2 – Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; M_1 – Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и др.; и T – Si^{4+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) [20]. В структуре пироксенов “анионный” мотив представлен бесконечными цепочками [21, 22] сочлененных кислородными мостиками по своим вершинам тетраэдров SiO_4 , отвечающих полному комплексу $[\text{SiO}_3]_\infty$ [23]. $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (условное обозначение LFS) при комнатной температуре обладает моноклинной кристаллической структурой с пространственной группой $C2/c$, в которой шести-координированные катионы Fe^{3+} (M_1) входят в несколько деформированные и соединенные ребрами M_1 октаэдры, составляющие зигзагообразные цепочки. В свою очередь ионы Li^+ также шести-координированы и входят в кислородсодержащие полиэдры нерегулярной формы, соединенные с M_1 -октаэдрами тремя общими ребрами [24]. С учетом высокой ионности связей катионов Li^+ с кислородом и большого координационного числа ионов Li^+ предполагается наличие свободного пространства (каналов) между цепочками из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и октаэдров $[\text{FeO}_6]$, в котором находятся ионы Li^+ [17]. Присутствие в структуре LFS подобных каналов-пустот, в которых ионы Li^+ могут перемещаться в процессе делитизации–литизации, т.е. заряда и разряда ЛИА, и обусловило интерес к LFS в качестве катодного материала [17–19]. При этом отмечается [18, 19], что для катодов на основе литиевого железосиликата, $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$, содержащего Fe(II), в отличие от катода на основе LFS, характерно значительное изменение структуры в процессе делитизации, а также необратимые двух-электронные реакции [25], что препятствует коммерциализации таких катодных материалов.

Так как LFS имеет перспективы использования не только как катодный материал для ЛИА, но и как мультиферроик [22, 26], для его синтеза используются различные

методы, такие как выращивание монокристалла LFS из расплава [26], твердофазный синтез в запаянной ампуле [27], в ампуле с добавлением H_2O_2 для предотвращения восстановления [21], гидротермальный синтез [17–19], а также механохимический синтез с размолотом исходных компонентов в планетарной мельнице [28, 29].

Целью данной работы является синтез кристаллического соединения с условным обозначением LFS методом, широко используемым при получении стеклокристаллических материалов и включающим варку исходного стекла, его закалку и последующую вторичную термообработку. Этим методом синтезировали ранее широкий круг катодных материалов для ЛИА [5, 13, 14, 16, 30, 31]. Специальные методы для сверхбыстрой закалки стекол, такие, как, например, прессовка капли расплава стекла между двумя холодными стальными плитами до толщины $\sim 0.5\text{--}1.5$ мм [16, 31], в данной работе не использовались. В качестве альтернативного метода синтеза был опробован низкотемпературный твердофазный синтез (ТФС), т.е. синтез, при котором кристаллизация LFS происходила не из расплава стекла, а при спекании компонентов при температуре, заметно более низкой, чем температура образования расплава стекла. Данное исследование можно рассматривать как исследование, предвещающее детальное изучение процессов получения LFS при кристаллизации стекол с использованием изотермических термообработок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как при кристаллизации стекла, соответствующего стехиометрическому составу искомой кристаллической фазы, первой, низкотемпературной фазой, согласно правилу фаз Оствальда, не всегда является фаза стехиометрического состава [32], наряду со стеклом состава LFS были синтезированы стекла с увеличенным содержанием Li_2O . Химический состав синтезированных стекол можно выразить общей формулой $Li_{(1+0.1x)}FeSi_2O_{(6+0.05x)}$, где $x = 0$ и 2 , что соответствует формулам $Li_2O \cdot F_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ($x = 0$, стехиометрический состав Li-эгирина, условное обозначение LFS) и $1.2Li_2O \cdot F_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ($x = 2$, условное обозначение L1.2FS). Для создания восстановительных условий синтеза (с целью получения в термообработанных стеклах железосодержащих соединений, включающих атомы железа в низшей степени окисления) в шихту стекла состава L1.2FS дополнительно вводились древесный активированный уголь, С, в количестве 1 мас. % и Cu_2O квалификации “ч. д. а.” в количестве 1.126 мас. %, что составляет 1 мас. % Cu . Условное обозначение данного состава L1.2FS CCu . В качестве шихтных компонентов для синтеза стекол использовались карбонат лития Li_2CO_3 квалификации “х. ч.”, оксид железа(III) Fe_2O_3 квалификации “ч. д. а.”, оксид кремния SiO_2 квалификации “ос. ч.” 8–5.

Синтез стекол проводился в лабораторной печи с карборундовыми нагревателями в варочных тиглях емкостью 70 мл, изготовленных из кварцевой керамики. Температура синтеза составляла $1400^\circ C$, выдержка после окончания загрузки шихты составляла 1 ч. Стекломаасса отливалась на металлическую плиту в виде стержней сечением $\sim 8 \times 8 \times 200$ мм и капель диаметром $\sim 30\text{--}50$ мм. Стержни закаливались на воздухе, а капли помещались в муфель и термообрабатывались в течение 1 ч при температуре $600^\circ C$. Скорость охлаждения расплава на воздухе составляла $\sim 300^\circ C/\text{мин}$.

Стекло LFS было синтезировано также с выдержкой расплава в течение 2 и 5 ч для исследования влияния длительности синтеза на фазовый состав закаленного стекла. Для исследования влияния скорости закалки на фазовый состав стекла, из расплава стекла, выдержанного в печи в течение 5 ч, перед отливом путем контакта с кварцевой трубкой было вытянуто волокно диаметром ~ 100 мкм и длиной ~ 2 м и закалено на воздухе.

Для изучения процессов кристаллизации закаленных LFS стекол был использован политермический метод [33] — была проведена термообработка образцов в печи с постоянным градиентом температур. Этот метод позволяет определить состав выделяющихся кристаллических фаз и температурные области их существования. Корундовые “лодочки” длиной 200 мм, содержащие кусочки стекла размером около $8 \times 8 \times 20\text{--}40$ мм, помещались в заранее термостатированную горизонтальную трубчатую печь производства “АО НПО ГОИ им. С.И. Вавилова” с линейным градиентом температур в рабочей зоне $600\text{--}1085^\circ\text{C}$. Длительность выдержки составляла 1 ч. После окончания термообработки лодочки охлаждались на воздухе. Образцы размером $\sim 8 \times 8 \times 8$ мм (что соответствует интервалу температур выдержки $\sim 10\text{--}20^\circ\text{C}$) измельчались в агатовой ступке для проведения рентгенофазового анализа (РФА). Возможность сопоставления свойств полученных стекол и продуктов их кристаллизации обеспечивалось использованием шихтных материалов из одних партий и стандартизацией условий синтеза.

При проведении ТФС использовались те же реактивы, что и для синтеза стекол, кроме реактива для введения диоксида кремния. В этом случае использовался аморфный ультра-мелкодисперсный диоксид кремния Аэросил™320. Шихта состава с условным обозначением Li1.2FS была помещена в тигель из кварцевой керамики и разогрета в печи со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1000°C , а затем выдержана при этой температуре в течение 6 ч.

Плотность стекла определялась гидростатическим взвешиванием в толуоле.

РФА порошков как термообработанных, так и исходных закаленных стекол был проведен на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu 6000, излучение $\text{CuK}\alpha$ с Ni фильтром, съемка проводилась в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° и со скоростью 2° в мин.

Размеры кристаллов определялись по формуле Шеррера:

$$D_{\text{РФА}} = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

где $D_{\text{РФА}}$ — средний размер кристаллов (в Å), K — безразмерный коэффициент формы частиц ($K \approx 1$), λ — длина волны рентгеновского излучения, равная 1.54 Å , β — ширина рефлекса на полувысоте в радианах, θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Ошибка определения среднего размера нанокристаллов зависит от их размеров и составляет 5–15%.

Параметры a элементарной ячейки Fe_3O_4 определялись по линии с индексом (311) $2\theta = 35.5^\circ$ по формуле:

$$a = d_{(311)}\sqrt{11}, \quad (2)$$

где a — параметр элементарной ячейки Fe_3O_4 , Å , $d_{(311)}$ — межплоскостное расстояние.

Ошибка определения параметров составляет $\pm 0.003 \text{ Å}$.

Для изучения электрохимических характеристик материала состава Li1.2FS были собраны макеты литий-ионных аккумуляторов на основе серийных корпусов CR2032. Электродная масса изготавливалась в соотношении 80 : 10 : 10 (Li1.2FS : сажа Super P : полимерное связующее), в качестве связующего использовался поливинилиденфторид (PVDF). Поскольку для данной модификации LFS не известен точный потенциал литирования, намазка материала осуществлялась как на медную, так и на алюминиевую фольгу для исключения возможности его работы в качестве анодного материала. Фольга из металлического лития использовалась как противозлектрод. Для всех измерений использовался электролит состава 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат : диэтилкарбонат 1 : 1 (в массовом соотношении). Содержание воды в электролите контролировалось методом кулонометрического титрования с использованием стандартного титранта Карла—Фишера (Aldrich) и не превышало 15 ppm.

Гальваностатическое циклирование проводилось на стенде NEWARE BTS CT-3008-5V10mA (NEWARE, Китай) в диапазоне потенциалов 0.1–2.8 В постоянным током 100 мкА.

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводилось на потенциостате-гальваностате Elins P20X (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне потенциалов от 0.1 до 4.2 В при скоростях развертки потенциала от 0.3 до 1 мВ/с. Все электрохимические измерения осуществлялись при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). ЦВА позволяет определить величину коэффициента диффузии иона лития в твердой фазе (активном веществе). Это можно сделать по уравнению Рендлса–Шевчика, которое при температуре 25°C имеет вид:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (3)$$

где i_p – пиковое значение тока (А), n – число электронов, A – площадь электрода (см^2), D – коэффициент диффузии ионов лития ($\text{см}^2/\text{с}$), v – скорость развертки (В/с), C_0 – начальная концентрация ионов лития в объеме ($\text{моль}/\text{см}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав исходных стекол

Как показал анализ данных РФА (рис. 1), только образец закаленного стекла состава LFS содержит нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~ 21 нм, остальные стекла рентгеноаморфны. Длительность выдержки расплава при температуре варки не влияет на фазовый состав стекол, так как на дифрактограммах закаленных стекол состава LFS, полученных из расплава, синтезированного в течение 1–5 ч, наблюдаются только линии магнетита (рис. 2). Размер кристаллов магнетита не зависит от времени выдержки расплава.

Интенсивность пиков магнетита на дифрактограмме волокна намного меньше, чем интенсивность соответствующих пиков на дифрактограмме образца от массивной отливки того же стекла (рис. 2). Размер кристаллов магнетита в волокне составляет 7–8 нм. Таким образом, скорость охлаждения стекломассы влияет на количество и размер выделяющихся в исходном закаленном стекле кристаллов магнетита. Уменьшение количества и размера кристаллов магнетита в волокне можно связать с изменением структуры расплава, обусловленным быстрой закалкой.

Фазовые превращения при термообработке исходных стекол

В стеклах всех составов после изотермической термообработки при температуре 600°C в течение 1 ч происходит образование кристаллов Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ моноклинной симметрии, карточка ICSD (PDF) #71-1064 (рис. 3), размером 32–34 нм. При этом в образцах сохраняется значительное количество аморфной стеклофазы, о чем свидетельствует большой наклон дифрактограмм при малых значениях углов 2θ , так называемое аморфное гало. В образце LFS наряду с кристаллами Li-эгирина присутствуют и кристаллы магнетита размером 21 нм. На дифрактограммах термообработанных образцов составов LFS и L1.2FS обнаруживаются также следы кристаллов диоксида лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, карточка ICSD (PDF) #72-0102.

Интенсивность пиков Li-эгирина и, соответственно, его объемная доля в образце LFS меньше, чем в остальных образцах. Это хорошо заметно при сравнении интенсивностей наиболее сильных пиков кристаллов Li-эгирина, расположенных при $2\theta = 29.8^\circ$ и 31.3° (рис. 3). Поскольку в стекле стехиометрического состава LFS часть ионов железа расходуется на образование кристаллов магнетита, количество кристаллов $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ за-

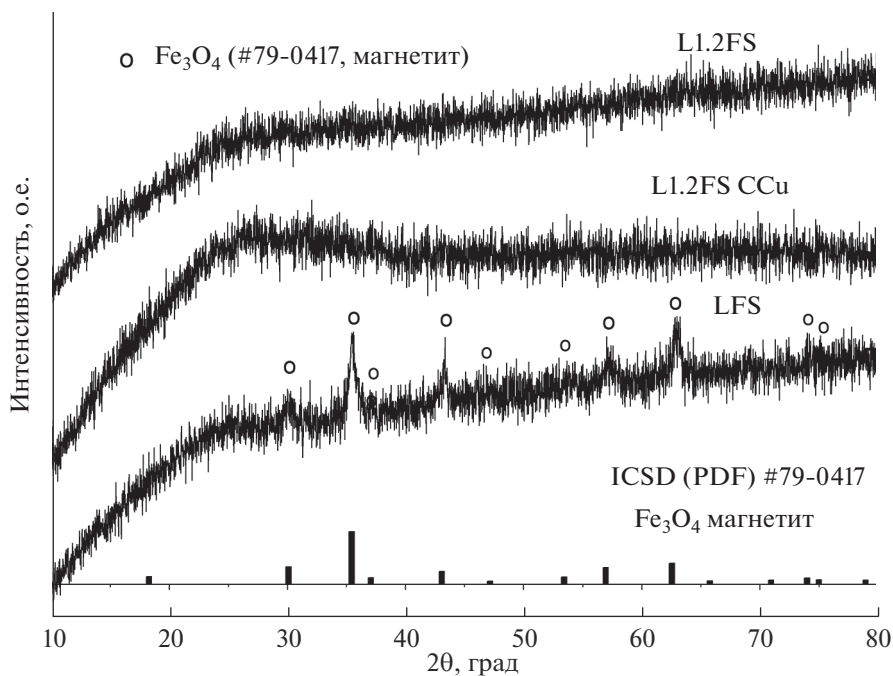


Рис. 1. Дифрактограммы закаленных стекол с условным обозначением LFS, L1.2FS и LFS CCu и штрих-дифрактограмма магнетита, Fe_3O_4 , карточка ICSD (PDF) #79-0417. Температура синтеза стекол 1400°C , выдержка расплава 1 ч.

кономерно уменьшается. Аморфное гало наиболее заметно на дифрактограмме именно этого образца.

По данным РФА образцов стекла LFS, полученных термообработкой в градиенте температур (рис. 4), при температуре 600°C выделяются кристаллы магнетита, Li-эгирина и следы дисиликата лития. Количество кристаллов магнетита в термообработанном стекле оказалось больше, чем в исходном, о чем свидетельствует рост относительной интенсивности пика (311) на $\sim 50\%$. Размер кристаллов магнетита незначительно увеличивается до 23 нм. С ростом температуры от 600 до 950°C увеличивается объемная доля кристаллов Li-эгирина, а их размер постепенно возрастает от 30 до 52 нм (см. табл. 1). На дифрактограммах образцов, полученных термообработкой при температурах 775 – 950°C , не обнаруживаются пики магнетита, но заметны следы α -кварца. При термообработке при 1040°C наряду с Li-эгирином кристаллизуется α -кristобалит, при 1050°C выделяется меньшее количество кристаллов Li-эгирина и их размер уменьшается; увеличивается количество кристаллов α -кristобалита и вновь возникает магнетит, а не гематит, Fe_2O_3 , как можно было предположить до начала эксперимента, основываясь на литературных данных [23]. В образце, полученном термообработкой при 1070°C , основной кристаллической фазой является магнетит, выделяется меньше кристаллов α -кristобалита и значительно уменьшается количество и размер (до 25 нм) кристаллов Li-эгирина. Так как плотность α -кristобалита составляет 2.27 кг/м^3 , а плотность закаленного стекла LFS равна 2.87 г/см^3 , кристаллы α -кristобалита образуют тонкую корку на поверхности расплава в высокотемпературной части “лодочки”, кристаллизуясь в виде сферолитов (рис. 5).

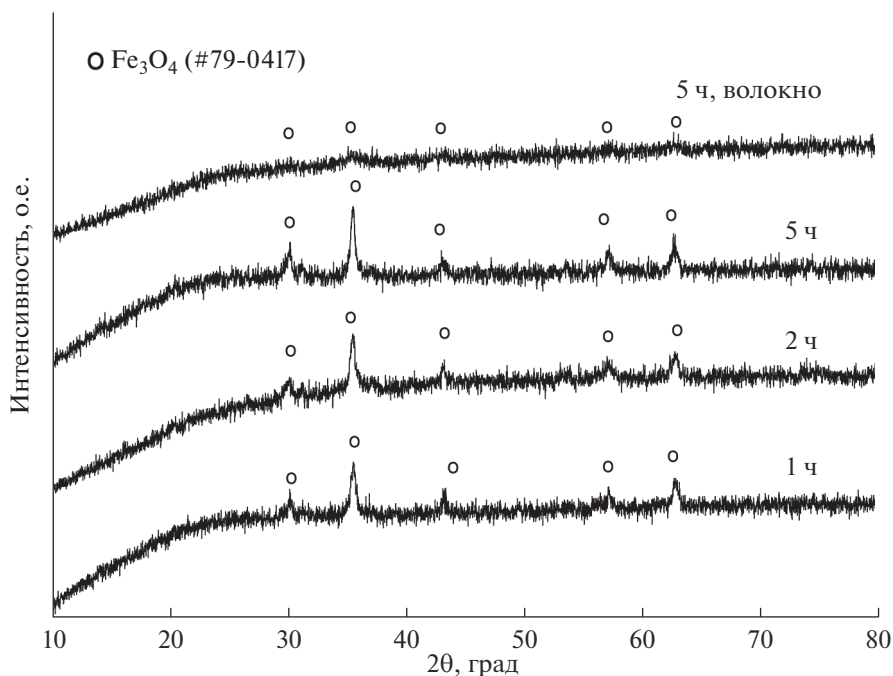


Рис. 2. Дифрактограммы закаленных стекол с условным обозначением LFS. Обозначения 1, 2 и 5 ч над дифрактограммами – время выдержки расплава до отлива, “волокно” – вид образца, от которого получена данная дифрактограмма.

В образцах состава L1.2FS (рис. 6), термообработанных при температурах 600–1040°C, наблюдается выделение Li-эгирина. Увеличение температуры термообработки приводит к увеличению количества Li-эгирина и росту размера его кристаллов от 34 до 55 нм. Наряду с Li-эгирином, только при температуре 600°C образуется небольшое количества дисиликата лития, а в интервале температур 700–960°C небольшое количество α-кварца, при этом в образцах полностью отсутствует магнетит. При более высокой температуре термообработки ~1070–1080°C Li-эгирин уже не образуется, в

Таблица 1. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава LFS

Интервал температур термообработки, °C	Размер кристаллов, нм	
	Li-эгирин, LiFeSi ₂ O ₆	Магнетит, Fe ₃ O ₄
Стекло	–	21
600	30	23
775	42	
950	49	
1040	52	
1050	48	45
1070	25	44

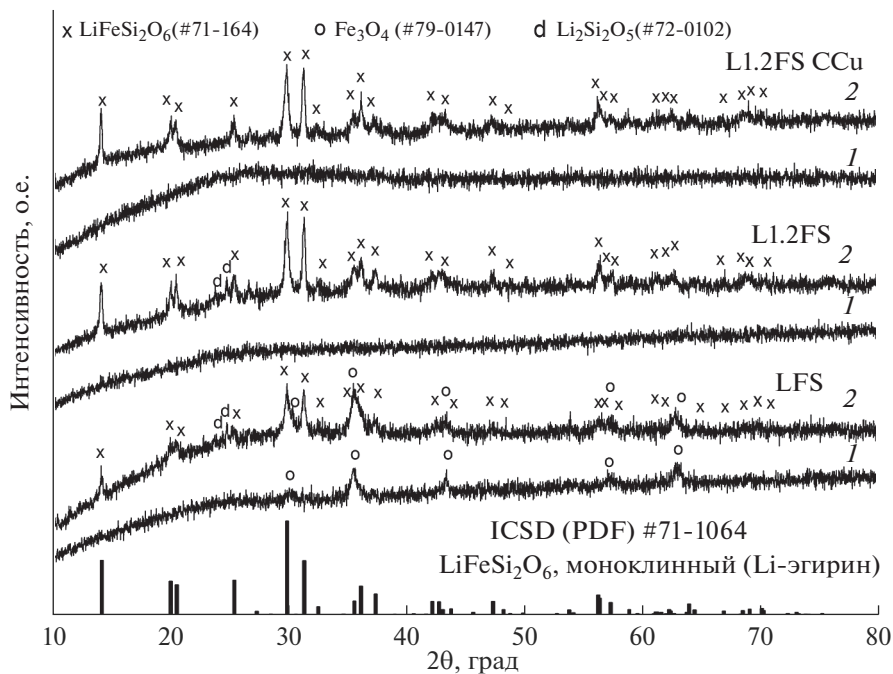


Рис. 3. Дифрактограммы (1) исходных стекол с условным обозначением LFS, L1.2FS и L1.2FS CCu; (2) образцов этих стекол после термообработки при 600°C в течение 1 ч и штрих-дифрактограмма Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, карточка #71-1064.

образце появляются кристаллы магнетита Fe_3O_4 размером 47 нм и возрастает количество стеклофазы.

В образцах стекол состава L1.2FS CCu, прошедших термическую обработку в интервале температур 600–1010°C (рис. 7), основной кристаллической фазой является Li-эгирин. На дифрактограммах образцов, термообработанных при температурах 730–~900°C, видны также следы дисиликата лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. При повышении температуры термообработки до 1030–1040°C в образце появляются нанокристаллы магнетита, кристаллов Li-эгирина выделяется меньше, чем в образце, термообработанном при 1005–1010°C. При дальнейшем повышении температуры термообработки до 1045–1060°C в образцах кристаллизуется только магнетит. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава L1.2FS CCu представлены в табл. 2.

Таким образом, фазовые превращения при термообработке стекол состава L1.2FS (рис. 6) и L1.2FS CCu (рис. 7) во многом схожи. Различие заключается в различных температурных интервалах выделения дисиликата лития, Li-эгирина и магнетита. В образцах термообработанных стекол состава L1.2FS CCu дисиликат лития выделяется позднее, не при 600°C, а при 730°C, а температурный интервал его выделения шире, 730–900°C, чем в образцах состава L1.2FS, в которых он обнаруживается только при 600°C. В образцах термообработанных стекол состава L1.2FS CCu магнетит появляется, а Li-эгирин перестает выделяться при более низких температурах, чем в образцах термообработанных стекол состава L1.2FS.

Характерно, что во всех стеклах, как закаленных, так и термообработанных, не были обнаружены литийсодержащие соединения с ионами железа в степени окисления

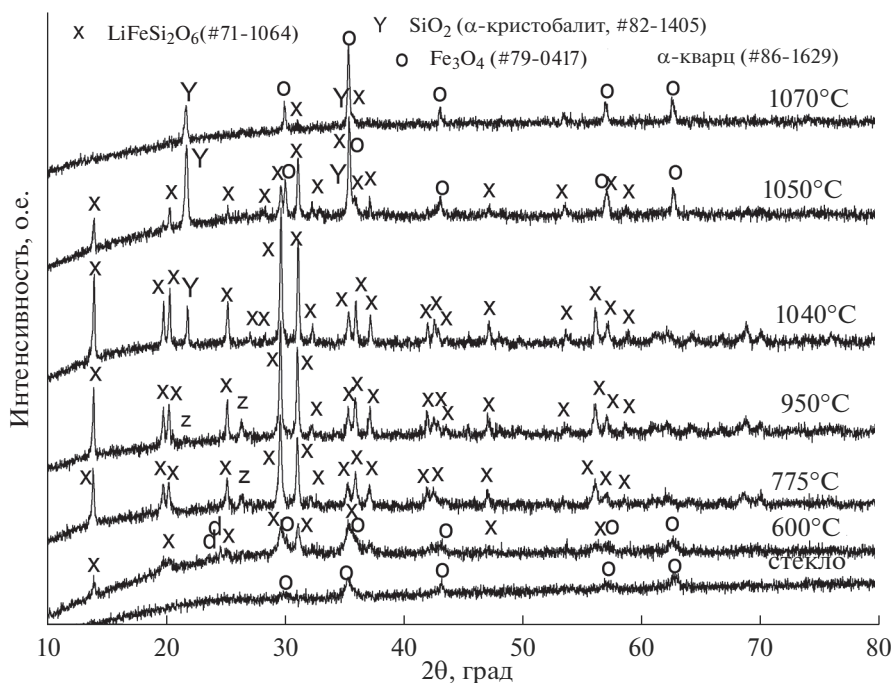


Рис. 4. Дифрактограммы исходного закаленного стекла состава LFS и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуры термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

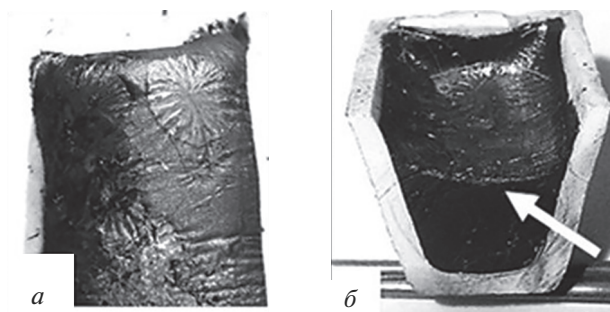


Рис. 5. Фотографии высокотемпературной области (1040–1080°C) лодочки со стеклом LFS, прошедшем термообработку в градиентной печи. Вид сверху (а), вид сбоку (разрез) (б), стрелкой указана светлая тонкая пленка с “зернами” кристобалита на поверхности закаленного расплава стекла.

2+, такие, как, например, литиево-железный силикат, $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$, описанный в работе [13]. Единственной кристаллической фазой, содержащей ионы Fe^{2+} , является магнетит, Fe_3O_4 . Параметр элементарной ячейки магнетита, кристаллизующегося в данных образцах, $a = 8.385 \text{ \AA}$, что несколько меньше, чем стандартный параметр элементарной ячейки магнетита, $a = 8.394 \text{ \AA}$, карточка #79-0417. Уменьшение параметра может быть следствием искажения структуры магнетита из-за присутствия незначительного количества примесей, прежде всего лития, и условий роста кристаллов.

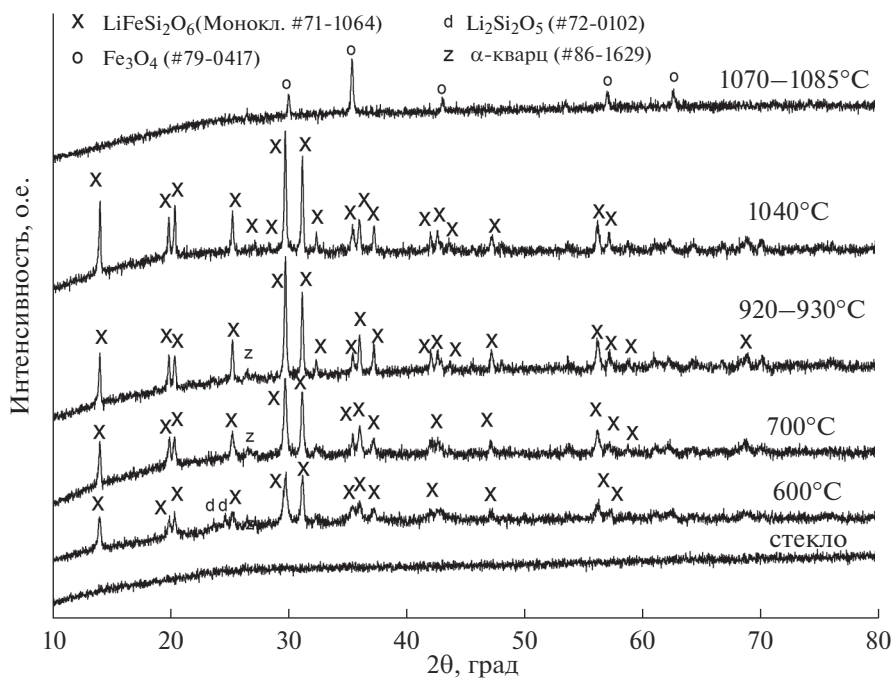


Рис. 6. Дифрактограммы исходного закаленного стекла состава L1.2FS и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуру термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

Фазовый состав образца, полученного методом твердофазного синтеза

На дифрактограмме смеси исходных компонентов состава L1.2FS, из которой был получен образец методом ТФС, рис. 8, видны пики карбоната лития, Li_2CO_3 , и гематита, Fe_2O_3 ; аморфный диоксид кремния АэросилTM320 на дифрактограмме, естественно, не обнаруживается.

Таблица 2. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава L1.2FS CCu

Интервал температур термообработки, °С	Размер кристаллов, нм	
	Li-эгирин, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	Магнетит, Fe_3O_4
600	32	
730	39	
800–825	42	
875–895	46	
970–980	52	
1005–1010	50	
1030–1040	49	42
1045–1050		47
1055–1060		48

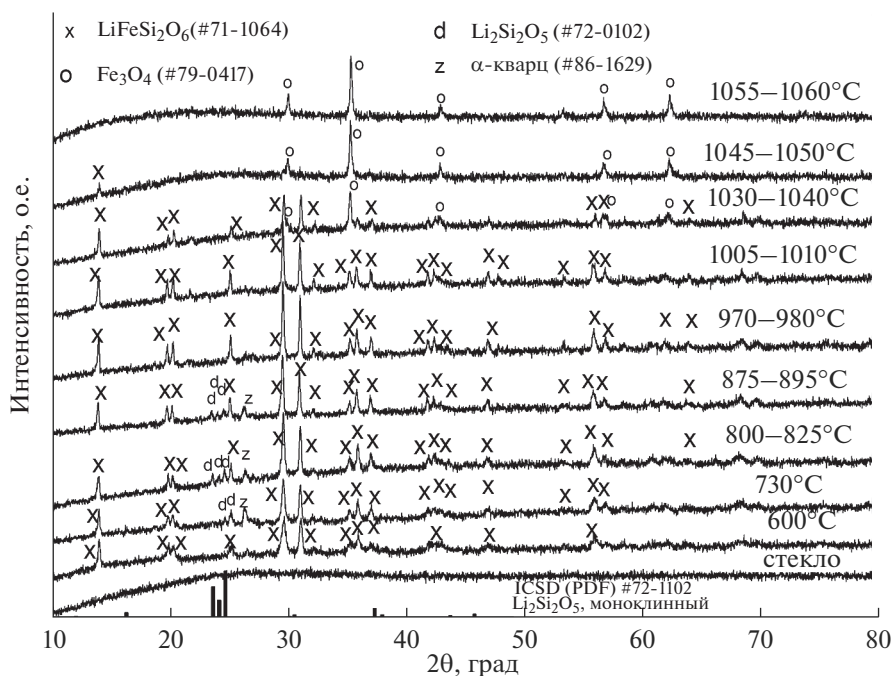


Рис. 7. Дифрактограммы исходного закаленного стекла L1.2FS CСu и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуры термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

В составе многофазного образца, полученного методом ТФС при 1000°C в течение 6 часов из смеси, дифрактограмма которой представлена на рис. 8, обнаружены Li-эгирин, метасиликат лития, Li_2SiO_3 , тридимит (одна из модификаций SiO_2), а также, по-видимому, твердый раствор литиевого железа(III)-силиката со структурой β -кварца с $2\theta_{\text{max}} = 26.1^\circ$. Интересно, что такой же пик присутствует на дифрактограмме образца состава $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ в работе [13]. Следов исходных реактивов в образце, полученном методом ТФС, не обнаружено.

Следует отметить, что образование небольшого количества примесных кристаллических фаз было зафиксировано и при гидротермальном синтезе LFS, это были дисиликат лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, кристобалит, SiO_2 , и гематит, Fe_2O_3 [18].

Электрохимические испытания

При исследовании макетов ЛИА, в которых в качестве подложки использовалась алюминиевая фольга, было установлено, что напряжение разомкнутой цепи на таких ячейках составило около 1.3 В, что является крайне низким значением для катодных материалов. Исследование методом ЦВА в диапазоне 0.1–4.2 В показало, что заметная деградация материала наблюдается уже при 3.5 В, а средний потенциал составляет около 0.8 В. Поэтому эмпирическим путем был подобран рабочий диапазон потенциалов, он находится в интервале от 0.1 до 2.8 В. Исходя из этих данных, был сделан вывод, что исследуемый материал следует рассматривать как анодный. Поэтому в дальнейших измерениях были задействованы электроды с подложкой из медной фольги.

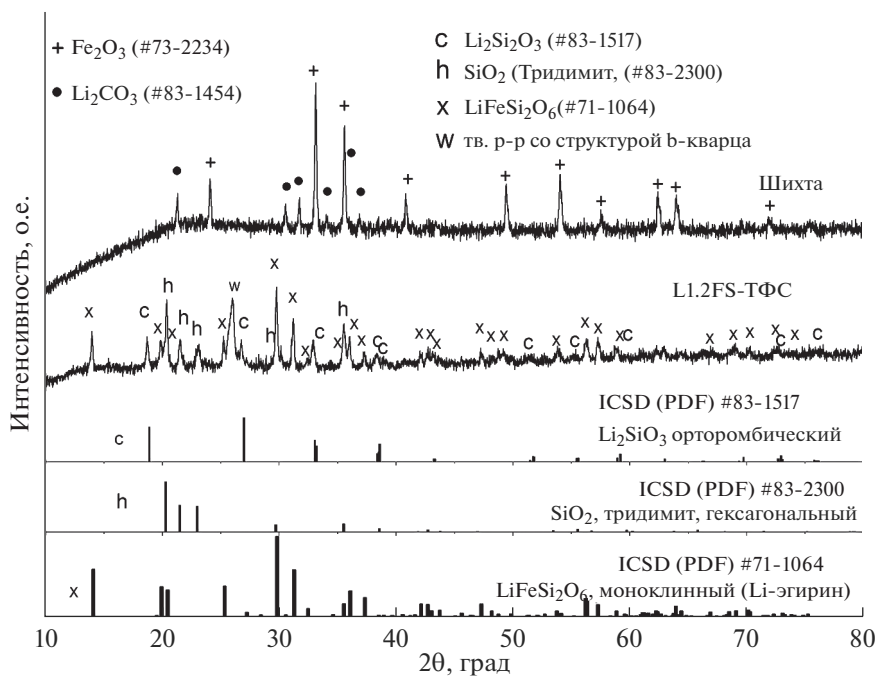


Рис. 8. Дифрактограммы смеси исходных компонентов и образца состава L1.2FS, синтезированного из шихты методом ТФС при 1000°C в течение 6 ч, а также шрих-дифрактограммы кристаллов $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, SiO_2 (тридимит) и Li_2SiO_3 .

На рис. 9 представлены результаты гальваностатического циклирования материала состава L1.2FS. Измерения проводились с использованием постоянного тока силой 100 мкА в диапазоне потенциалов 0.1–2.8 В относительно Li^+/Li .

На первом и втором циклах удельная емкость образца существенно выше, чем на последующих, и составляет 909 и 386 мАч/г, соответственно. Наличие нескольких неповторяющихся в дальнейшем плато на первых двух катодных полуциклах свидетельствует о протекании побочных электрохимических процессов и необратимом изменении структуры материала, которое завершается только к десятому циклу, после чего материал стабильно работает до сотого цикла с удельной емкостью порядка 130 мАч/г.

Также по изменению наклона зарядно-разрядных кривых после пятого цикла можно судить о наличии диффузионных ограничений в процессе внедрения ионов лития в материал. Для подтверждения данного предположения при вычислении коэффициента диффузии ионов лития было использовано уравнение Рендлса–Шевчика (3).

Применение данного уравнения возможно только в том случае, когда именно диффузия является лимитирующим фактором в исследуемом процессе. Критерием справедливости этого предположения, а, следовательно, и корректности применения уравнения Рендлса–Шевчика, является линейная зависимость токов пика ЦВА от квадратного корня из скорости развертки потенциала. На рис. 10б приведены зависимости токов пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала, построенные на основании циклических вольтамперограмм, приведенных на рис. 10а. Линейность наблюдается во всем исследованном диапазоне скоростей развертки, рис. 10б, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса заряда–разряда. Вычислен-

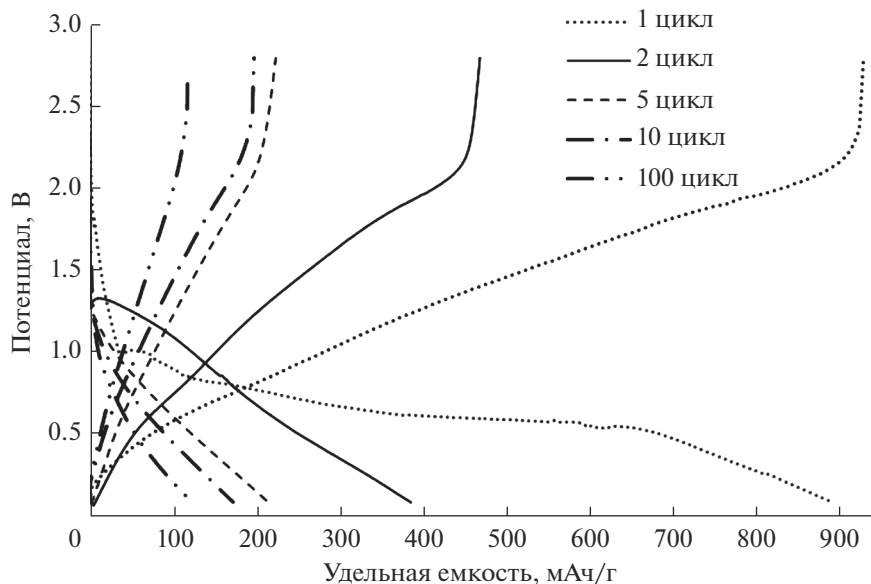


Рис. 9. Изменение удельной емкости материала L1.2FS в процессе циклирования.

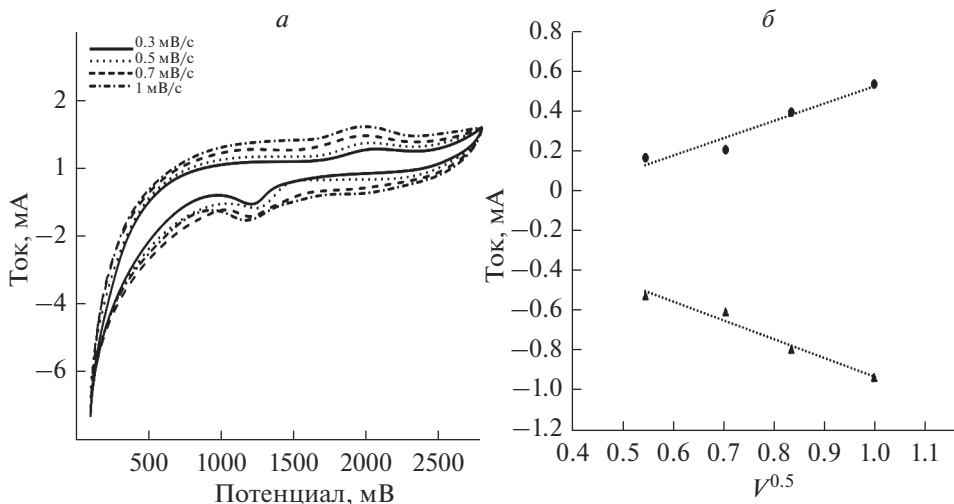


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма образца при различных скоростях развертки (а), зависимости пиковых значений катодного и анодного тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала (б).

ный по уравнению (3) коэффициент диффузии ионов лития для материала L1.2FS равен 3×10^{-16} см²/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования было обнаружено, что образцы закаленного стекла стехиометрического состава LFS обладают магнитными свойствами (“намагничиваемостью”).

Магнитные свойства термообработанных образцов изменяются при изменении температуры и времени вторичной термообработки. Этот эффект обусловлен наличием магнетита, Fe_3O_4 , который является наиболее известным ферритом, в закаленном и некоторых термообработанных стеклах стехиометрического состава LFS. Так как целью данного исследования являлась оценка возможности получения кристаллического LFS путем термообработки закаленного стекла, следовало выявить условия появления магнетита в синтезированных стеклах, а также определить влияние примеси наноразмерных кристаллов магнетита на последующий процесс кристаллизации стекла.

Результаты данного исследования показали, что в закаленном литиевожелезосиликатном стекле состава LFS магнетит образуется при охлаждении расплава стекла, полученного высокотемпературным синтезом (рис. 1). Частичное термическое восстановления ионов железа Fe(III) до ионов Fe(II) происходит, по-видимому, в процессе высокотемпературного синтеза. Количество выделившегося магнетита зависит от скорости охлаждения расплава и не зависит от длительности варки (рис. 2). Магнетит не является примесью в шихте и не образуется в условиях твердофазного низкотемпературного синтеза (рис. 3). Увеличение основности стекла за счет увеличения концентрации Li_2O (составы Li1.2FS и Li1.2FS CCo) позволяет получать рентгеноаморфные закаленные стекла. Магнетит не выделяется в этих стеклах и после их низкотемпературной термообработки (рис. 4).

Наличие наноразмерной кристаллической фазы в ситаллизирующихся стеклах часто стимулирует их объемную кристаллизацию в процессе термообработки и широко применяется для получения стеклокерамики [32, 33]. Присутствие кристаллов магнетита в исходном стекле состава LFS не привело к изменению фазового состава образцов, полученных термообработкой при 600°C . Основной кристаллической фазой во всех образцах является Li-эгирин, количество которого несколько меньше в образце, содержащем магнетит. Таким образом, присутствие магнетита в стекле не оказывает заметного влияния на процесс выделения Li-эгирина.

Во всех исследованных стеклах происходит объемная кристаллизация Li-эгирина при термообработке в области температур $\sim 600\text{--}1040^\circ\text{C}$. С увеличением температуры термообработки происходит увеличение количества кристаллов Li-эгирина и рост их размера (табл. 1, 2). Повышение температуры термообработки выше 1040°C во всех стеклах приводит к плавлению Li-эгирина, увеличению количества стеклофазы и образованию магнетита, размер кристаллов которого несколько возрастает при повышении температуры термообработки.

При инконгруэнтном плавлении эгирина, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, изоструктурного аналога LFS [23], продуктом разложения является гематит, Fe_2O_3 . Основываясь на этих данных, появление магнетита в стеклокристаллическом материале на стадии высокотемпературной термообработки можно объяснить одновременным протеканием нескольких процессов. После инконгруэнтного плавления Li-эгирина при температуре, превышающей 1040°C , продуктами разложения являются магнетит, Fe_3O_4 , и стеклофаза. Можно предположить, что процесс разложения Li-эгирина, вероятно, проходит в две стадии. На первой стадии образуется гематит, Fe_2O_3 , который взаимодействует с расплавом стекла, содержащим ионы железа в степени окисления $2+$, Fe(II) , что и обуславливает образование магнетита Fe_3O_4 . Действительно, рентгенограммы всех образцов, полученных термообработкой стекол при температуре выше 1000°C (рис. 4, 6, 7) содержат максимумы диффузного рассеяния, которые указывают на присутствие в этих образцах остаточного стекла.

На основе результатов электрохимических испытаний образца Li1.2FS можно сделать вывод о том, что на первых циклах гальваностатического циклирования протекают побочные электрохимические процессы, приводящие, по-видимому, к изменению структуры материала. В дальнейшем происходит стабилизация, после чего материал

обратимо работает с удельной емкостью порядка 130 мАч/г. Процесс внедрения ионов лития протекает с существенными диффузионными ограничениями, о чем свидетельствует крайне малый коэффициент диффузии ионов лития (3×10^{-16} см²/с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла составов стехиометрического и нестехиометрического (с избытком оксида лития) Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, а также нестехиометрического Li-эгирина с добавкой углерода и меди синтезированы при температуре 1400°C в течение 1–5 ч. Образец состава нестехиометрического Li-эгирина получен также методом твердофазного синтеза при температуре 1000°C в течение 6 ч.

Методом рентгенофазового анализа исследованы фазовые превращения в процессе термообработки исходных закаленных стекол в интервале температур 600–1100°C. Фазовый состав исходных стекол различен: стекла нестехиометрического состава рентгеноаморфны, а стекло стехиометрического состава содержит кубические нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~21 нм, которые выделяются в процессе отлива и закалки расплава стекла. Изменение скорости закалки приводит к изменению количества и размеров этих кристаллов.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации, образовавшихся при термообработке закаленных стекол в градиентной печи, показал, что во всех стеклах при температурах 700–1040°C образуется кристаллический Li-эгерин моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c). При температурах термообработки выше 1040°C происходит инконгруэнтное плавление Li-эгирина с образованием кристобалита и/или магнетита.

Образец, полученный методом твердофазного синтеза, является многофазным и содержит кроме Li-эгирина в качестве основной кристаллической фазы примесь силиката лития и тридимита.

Образование магнетита при высокотемпературном синтезе железо-силикатных стекол при соответствующей дополнительной модификации состава может быть использовано для получения материалов для анодов ЛИА, т.к. синтез и применение железо-содержащих анодов рассматривается как современное перспективное направление исследований [40].

Предварительное испытание представленных в данной работе материалов [41] свидетельствует о возможности их использования в качестве основы для создания материала электрода для ЛИА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. V. 414. P. 359–367.
2. *Nagaura T., Tozawa K.* Lithium ion rechargeable battery // *Prog. Batteries Sol. Cells*. 1990. V. 9. P. 209–212.
3. A Dream Comes True: The Lithium-Ion Rechargeable Battery // URL: <https://www.sony.com/en/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html#block3> // сайт корпорации “SONY”, 2021 (дата обращения 07.17.2021).
4. *Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B.* Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. P. 783–789.
5. *Togashi T., Honma T., Komatsu T.* Electrochemical performance of composites of spinel-type $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ nanocrystals and glassy phase synthesized by quenching of melts // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2015. V. 123 (1). P. 26–32.

6. Qian Cheng, Lu Wei, Zhe Liu, Nan Ni, Zhe Sang, Bin Zhu, Weiheng Xu, Meijie Chen I, Yupeng Miao, Long-Qing Chen, Wei Min, Yuan Yang. Operando and three-dimensional visualization of anion depletion and lithium growth by stimulated Raman scattering microscopy // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 2942.
7. Sony to Initiate Global Replacement Program for Notebook Computer Battery Packs (2006) // URL: <https://www.sony.com/en/SonyInfo/News/Press/200609/06-090E> // сайт корпорации “SONY”, 2021 (archive). (дата обращения 07.17.2021).
8. Goodenough J.B. Manganese Oxides as Battery Cathodes // Proceedings of the symposium on Manganese dioxide electrode Theory and practice for Electrochemical applications / Edited by Schumm B., Jr., Middaugh R.L., Grotheer M.P., Hunter J.C. // Electrochemical Society. USA N.J. 1985. V. 85–4 P. 77–96.
9. Manthiram A., Goodenough J.B. Lithium-based polyanion oxide cathodes // *Nat. Energy.* 2021. V. 6. P. 844–845.
10. Padhi A.K., Nanjundaswamy K., Goodenough J.B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 4. P. 1188–1194.
11. Liivat A., Thomas J. Minerals as a source of novel li-ion battery electrode materials // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* 2015. V. 34. № 1. P. 145–149.
12. In Yea Kim, Seo Yoon Shin, Jea Hwan Ko, Kang Soo Lee, Sung Pil Woo, Dong Kyu Kim, Young Soo Yoon. Functional Li-M (Ti, Al, Co, Ni, Mn, Fe)-O energy materials // *J. Korean Ceram. Soc.* 2017. V. 54. № 1. P. 9–22.
13. Попович А.А., Шен В.И. Исследование процесса получения катодного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ путем кристаллизации из аморфного состояния // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного Политехнического университета. 2013. Т. 2(171). С. 102–108.
14. Шен В.И. Разработка наноструктурированного катодного материала на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ для литий-ионных аккумуляторов. Дисс. ... канд. тех. наук. Санкт-Петербург. 2014. 145 с.
15. Kamon-in O., Buakeaw S., Klysubun W., Limphirat W., Srilomsak S., Meethong N. A study of transient phase transformation in LFS/C using in-situ time resolved X-ray absorption spectroscopy // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. V. 9. P. 4257–4267.
16. Honma T., Togashi T., Komatsu T. Spinel-type crystals based on LiFeSiO_4 with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method // *J. Ceram. Soc. Japan* 2012. V. 120 (3). P. 93–97.
17. Zhou S., Kin G., Scanlon D.O., Sougrati M.T., Melota B.C. Low temperature preparation and electrochemical properties of $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161(10). P. A1642–A1647.
18. Ishida N., Sakatsume K., Kitamura N., Idemoto Y. Improvement of electrochemical property of pyroxene-type $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and crystal-structure analysis // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2017. V. 125 (4). P. 281–286.
19. Ishida N., Tajima T., Kitamura N., Idemoto Y. Single-phase synthesis, average, electronic, and local structure and cathode properties of pyroxene type $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *Ionics.* 2021. V. 27. N. 3. P. 925–933.
20. Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // *Canad. Mineral.* 1989. V. 27. P. 143–156.
21. Jezzi G., Bromiley G.D., Cavallo A., Das P.P., Karavassili E., Margiolaki I., Stewart A.A., Tribaudino M., Wright J.P. Solid solution along the synthetic $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (spodumene-ferri-spodumene) join: A general picture of solid solutions, bond lengths, lattice strains, steric effects, symmetries, and chemical compositions of Li clinopyroxenes. // *Am. Min.* 2016. V. 101. P. 2498–2513.
22. Maurya I R.K., Sharma I P., Rawat R., Singh R.S., Bindu R. Structural response to the magnetic pre-ordering in $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *Eur. Phys. J. B.* 2019. V. 92. P. 162.
23. Этель В. Физическая химия силикатов. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 1055 с.
24. Redhammer G.J., Roth G., Paulus W., Andre G., Lottermoser W., Amthauer G., Treutmann W., Koppenhuber-Bitschnau B. The crystal and magnetic structure of Li-aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature-dependent study // *Phys. Chem. Miner.* 2001. V. 28. P. 337–346.
25. Nyttén A., Kamali S., Häggström L., Gustafsson T., Thomas J.O. The Lithium Extraction/Insertion Mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 2266–2272.
26. Jodlauk S., Becker P., Mydosh J.A., Khomskii D.I., Lorenz T., Streltsov S.V., Hezel D.C., Bohat L. Pyroxenes: A new class of multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19(43). P. 432201.
27. Redhammer G.J., Roth G. Structural variation and crystal chemistry of $\text{LiMe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes $\text{Me}^{3+} = \text{Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc}$ and In // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2004. V. 219. P. 278–294.
28. Turianicova E., Witte R., Da Silva K.L., Zorkovska A., Senna M., Hahn H., Heitjans P., Sepelak V. Combined mechanochemical/thermal synthesis of microcrystalline pyroxene $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and one-step mechanochemical synthesis of nanoglassy $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ based composite // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 707 P. 310–314.
29. Skurikhina O., Sennac M., Fabiána M., Witted R., Tarasenkoe R., Tkáče V., Orendáče M., Kaňuchovář M., Girmane V., Harničárovág M., Valičekg J., Šepeláka V., Tóthová E., A sustainable reaction process for phase pure $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ with goethite as an iron source // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 14894–14901.

30. Ji Y., Honma T., Komatsu T. Crystallization of the $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ glass and ability of cathode for sodium-ion batteries // *Front. Mater.* 2020. V. 7. P. 1–9.
31. Honma T., Oki D., Komatsu T. Formation and its mechanism of copper metal layers at surface by annealing in reduced atmosphere in $\text{CuO-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass // *Solid State Ion.* 2009. V. 180. P. 1457–1462.
32. Komatsu T. Design and control of crystallization in oxide glasses (Review) // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 428. P. 156–175.
33. Евстропьев К.С., Торопов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1950. С. 60–62.
34. Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ при различных парциальных давлениях кислорода // *Журнал неорганической химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 126–133.
35. Holand W., Beall G.H. Glass ceramic technology / John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012. 414 P.
36. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Некоторые особенности кристаллизации стекол систем $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1987. Т. 13. № 4. С. 496–501.
37. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Стеклообразование и свойства стекол в системах $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1985. Т. 11. № 4. С. 415–419.
38. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Влияние добавок оксидов кальция, магния и алюминия на кристаллизацию эгирина в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1985. Т. 17. № 2. С. 286–291.
39. Chunwen Sun. Advanced Battery Materials // Scrivener Publishing LLC. Beverly, MA 01915, USA. 2019. P. 171–173.
40. Heubner C., Nikolowski K., Reuber S., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Recent insights into rate performance limitations of Li-ion batteries // *Batter. Supercaps.* 2021. V. 4. P. 268–285.
41. Русан В.В., Агафонов Д.В., Полякова Л.С., Дымищ О.С., Синтез материала электрода для ЛИА на основе Li-эгирина ($\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) методом “glass melt –ceramic” // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции, 22–24 ноября 2021 г., Санкт-Петербург. СПб.: Политех-пресс, 2021. С. 68–69.